

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-224396

(43)Date of publication of application : 12.08.1994

(51)Int.Cl.

H01L 27/14

(21)Application number : 05-009320

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 22.01.1993

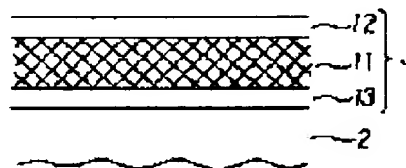
(72)Inventor : KURAMOCHI SHINICHI

## (54) OPAQUE FILM OF SOLID-STATE IMAGE SENSOR

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide an opaque film that reduces smearing of a solid-state image sensor without substantial modifications of the conventional manufacturing process.

**CONSTITUTION:** An opaque film 5 for preventing undesired light from entering a solid-state image sensor formed on a substrate includes a thin film of refractory metal 11, a protective film 12 made of silicide or nitride of refractory metal on the upper surface of the thin film 11, and a junction film 13 made of silicide or nitride of refractory metal on the lower surface of the thin film 11.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

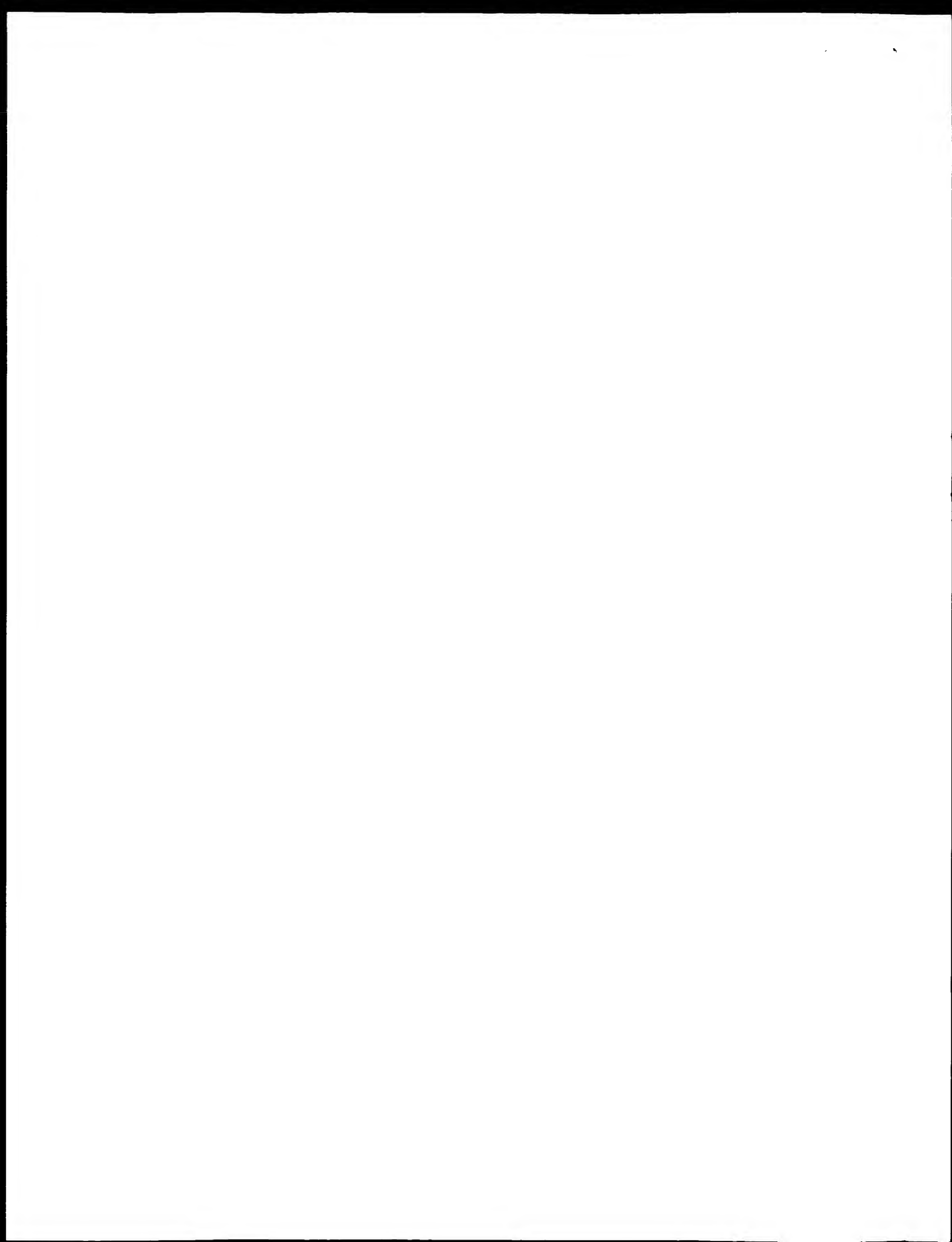
[Patent number] 2902889

[Date of registration] 19.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-224396

(43)公開日 平成6年(1994)8月12日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 27/14

識別記号

庁内整理番号

7210-4M

F I

H 0 1 L 27/ 14

技術表示箇所

D

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-9320

(22)出願日

平成5年(1993)1月22日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 倉 持 信 一

神奈川県川崎市幸区堀川町72番 株式会社  
東芝堀川町工場内

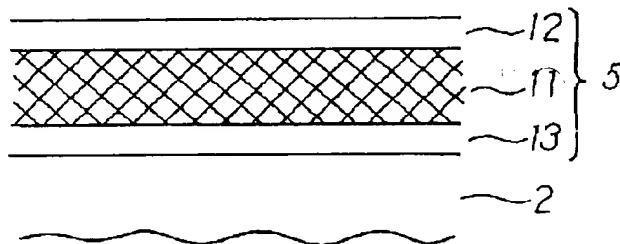
(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

(54)【発明の名称】 固体撮像素子の遮光膜

(57)【要約】

【目的】 従来用いられている固体撮像素子の製造プロセスを基本的に変更することなく、固体撮像素子の耐スミア性能を改善できる遮光膜を提供する。

【構成】 基板上に形成され固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜(5)であって、高融点金属薄膜(11)と、高融点金属の硅化物または窒化物からなり、高融点金属薄膜(11)の上に積層された保護膜(12)とを備えることを特徴とする。また、高融点金属の硅化物または窒化物からなり、高融点金属薄膜(11)の下に積層された接合膜(13)を備えることを特徴とする。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に形成され固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜であって、高融点金属薄膜と、高融点金属の硅化物または窒化物からなり、前記高融点金属薄膜の上に積層された保護膜とを備えることを特徴とする遮光膜。

【請求項2】高融点金属の硅化物または窒化物からなり、前記高融点金属薄膜の下に積層された接合膜を備えることを特徴とする請求項1に記載の遮光膜。

【請求項3】基板上に形成され固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜であって、Xを高融点金属とするとき、ダイシリサイドよりSi組成比が少ない $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等のシリサイドからなることを特徴とする遮光膜。

【請求項4】前記高融点金属はMo、W、TiまたはTaであることを特徴とする請求項1または請求項3に記載の遮光膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板上に形成されCCD等の固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜に係り、特に、高融点金属を用いた遮光膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】CCD等の固体撮像素子の遮光膜として高融点金属硅化物や、AlまたはAl合金を使用することが知られている。

【0003】また、遮光膜として使用される高融点金属硅化物としては、XをMo等の高融点金属とするとき、ダイシリサイドである $XSi_2$ が遮光膜として使用されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高融点金属硅化物を遮光膜として使用した場合に、遮光膜を形成した後の工程で熱処理を行うと、遮光膜の遮光特性が著しく劣化し、固体撮像素子の耐スミア性能が低下するという問題点があった。

【0005】図8に、ダイシリサイドである $MoSi_2$ を使用して遮光膜を形成した後に熱処理した場合の、遮光膜の透過率の熱処理依存性を示す。aは $MoSi_2$ をスパッタリングして遮光膜を形成直後の透過率を示し、b、c、dは900℃で各々1時間、2時間、4時間アニールした後の透過率を示し、またe、fは950℃で各々1時間、2時間アニールした後の透過率を示す。aに示されるように、 $MoSi_2$ の成膜直後の遮光膜は全波長領域に亘って良好な遮光特性を有するが、900℃以上の熱処理工程を経ると、550nm以上の波長領域で透過率が著しく上昇し、長波長領域における遮光特性が劣化することがわかる。

【0006】熱処理により遮光特性が劣化するのは、熱処理により非晶質である高融点金属硅化物が結晶化し

2

て、Si原子が規則的に配列するためである。したがって、硅化物を用いた遮光膜においては、熱処理による遮光特性の劣化は避け難いものである。なお、高融点金属をWとしたダイシリサイド $WSi_2$ を使用して遮光膜を形成した場合についても、 $MoSi_2$ の場合と同様の報告がある(IEEE. Trans. Elec. Div. vol. 38, No. 5, p965)。

【0007】熱処理による遮光特性の劣化は避け難い硅化物の代わりに高融点金属それ自身を遮光膜として用いることも考えられる。

【0008】しかしこの場合は、次のような問題点がある。

(1) 酸素との親和力が大きい。このため、高融点金属が酸化されやすく、500～600℃程度でも容易に酸化され、揮発性の酸化物が形成される。そして、遮光膜が揮発してしまい、スミア性能が低下する。

(2) 接合力が劣る。高融点金属はSiや $SiO_2$ に比べて熱膨脹係数が大きいので、膜形成時やその後の熱処理により大きな内部応力が発生し、膜の剥離が生じやすい。

(3) 耐薬品性が劣る。

【0009】したがって、硅化物の代わりに高融点金属それ自身を遮光膜として用いることは適当でない。

【0010】そこで、本発明の目的は、上記従来技術の有する問題を解消し、従来用いられている固体撮像素子の製造プロセスを基本的に変更することなく、固体撮像素子の耐スミア性能を改善できる遮光膜を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1に記載の本発明による遮光膜は、基板上に形成され固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜であって、高融点金属薄膜と、高融点金属の硅化物または窒化物からなり、前記高融点金属薄膜の上に積層された保護膜とを備えることを特徴とする。

【0012】この遮光膜は、高融点金属の硅化物または窒化物からなり、前記高融点金属薄膜の下に積層された接合膜を備えることが好適である。

【0013】また、請求項3に記載の本発明による遮光膜は、基板上に形成され固体撮像素子に入る不要な光線を遮光する遮光膜であって、Xを高融点金属とするとき、ダイシリサイドよりSi組成比が少ない $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等のシリサイドからなることを特徴とする。

【0014】この遮光膜は、前記高融点金属はMo、W、TiまたはTaであることが好適である。

## 【0015】

【作用】請求項1に記載の遮光膜には高融点金属薄膜の上に高融点金属の硅化物または窒化物からなる保護膜が積層されているので、遮光膜が熱処理されても高融点金

3

属薄膜は酸化されにくい。

【0016】また、請求項2に記載の遮光膜には高融点金属薄膜の下に高融点金属の硅化物または窒化物からなる接合膜が積層されており、高融点金属の硅化物または窒化物からなる接合膜は $\text{SiO}_2$ 層との密着接合性に優れているので、遮光膜は、高温熱処理において $\text{SiO}_2$ 層から剥離されにくい。

【0017】また、請求項3に記載の遮光膜は、Xを高融点金属とすると、ダイシリサイド $\text{XSi}_2$ よりSi組成比が少ない $\text{X}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{X}_3\text{Si}$ 等のシリサイドからなるので、熱処理によりSi原子が規則的に配列する程度が少なく、熱処理による透過率の増加が小さく遮光特性に優れる。

【0018】

【実施例】本発明による固体撮像素子の遮光膜の第1実施例を図面を参照して詳細に説明する。図2にCCDエリアセンサの光遮蔽構造を示す。符号1はSi基板を示す、Si基板1上には絶縁層としての $\text{SiO}_2$ 層2が積層され、 $\text{SiO}_2$ 層2中にはPoly電極3、4が埋設されている。 $\text{SiO}_2$ 層2の表面上には、本実施例に係る遮光膜5が層設されている。遮光膜5が層設された後に、遮光膜5上にパッシベーション膜6が設けれ、さらにパッシベーション膜6の上部平坦部にはAl-Si遮光膜7が形成されている。なお、Al-Si遮光膜7は遮光膜5の厚さを適当に選ぶことにより省略することが可能である。

【0019】図1を参照して遮光膜5の構成を詳細に説明する。 $\text{SiO}_2$ 層2上に層設された遮光膜5は、Mo、W、TiまたはTa等の高融点金属のいずれかからなる高融点金属薄膜11と、高融点金属薄膜11の上に層設された保護膜12と、高融点金属薄膜11の下に層設された接合膜13とからなる。保護膜12および接合膜13はともに、高融点金属の硅化物または窒化物、すなわち $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{MoN}$ 、 $\text{WN}$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{TaN}$ 等からなる。

【0020】なお、高融点金属薄膜11、保護膜12および接合膜13を構成する高融点金属の種類は互いに同一であっても、同一でなくともよい。また、高融点金属薄膜11、保護膜12および接合膜13の膜厚が互いに同一であっても同一でなくともよい。また、接合膜13は省略することも可能である。また、遮光膜5は、複数の高融点金属薄膜11、保護膜12または接合膜13を積層して4層以上に構成することも可能である。

【0021】次に本実施例の作用について説明する。保護膜12が高融点金属薄膜11の上に層設されているので、遮光膜5の形成後の熱処理において、高融点金属薄膜11は酸化雰囲気と直接接触しないので酸化が防止される。

【0022】また、高融点金属薄膜11は絶縁層である $\text{SiO}_2$ 層2上に直接積層されず接合膜13を介して積

(3)

4

層されており、かつ、高融点金属の硅化物または窒化物からなる接合膜13は $\text{SiO}_2$ 層2との密着接合性に優れているので、遮光膜5は、高温熱処理において $\text{SiO}_2$ 層2から剥離されない。

【0023】次に、本実施例を具体的に構成した例を以下に示す。高融点金属薄膜11を膜厚1150オングストロームのMoで形成し、保護膜12を膜厚720オングストロームの $\text{MoSi}_2$ で形成し、接合膜13を膜厚720オングストロームの $\text{MoSi}_2$ で形成して、 $(\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{MoSi}_2) = (720/1150/720)$ である遮光膜5を構成した。

【0024】図3に、このように構成した遮光膜5の遮光特性(a)を、膜厚3000オングストロームの $\text{MoSi}_2$ のみで形成した従来の遮光膜の遮光特性(b)と比較した結果を示す。図3は、遮光膜5と $\text{MoSi}_2$ のみで形成した従来の遮光膜を、ともに900℃の窒素雰囲気中で2時間アニールした後の透過率を示す。従来の遮光膜が550nm以上の長波長領域で遮光特性が劣化しているのに対し、本実施例による遮光膜5は550nm以上の長波長領域においても分光器の検出感度内ではほぼゼロの透過率を示し、良好な遮光特性を示す。

【0025】また、図4に、 $(\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{MoSi}_2) = (720/t/720)$ で表される遮光膜5を熱処理し、Moからなる高融点金属薄膜11の種々の厚さtに対する透過率Tを測定した結果を示す。図5から認められるように、熱処理後も遮光膜5は高い遮光特性を示している。 $(\text{MoSi}_2/\text{Mo}/\text{MoSi}_2) = (720/1150/720)$ である遮光膜5の透過率Tは、膜厚3000オングストロームの $\text{MoSi}_2$ のみで形成した従来の遮光膜の透過率の1/500となり、遮光膜5は透過光に起因するスミアについて十分な遮光特性を有する。

【0026】また、遮光膜5は、高温熱処理において $\text{SiO}_2$ 層2から剥離されないことが認められた。

【0027】次に本発明の第2実施例について説明する。図7では、高融点金属がMoである場合について示したシリサイドの相図である。図7に示すように、高融点金属シリサイドはダイシリサイド $\text{XSi}_2$ 以外に、ダイシリサイド $\text{XSi}_2$ よりSiの組成比の少ないシリサイド $\text{X}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{X}_3\text{Si}$ 等を形成することが確認されている(M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 1985, p974)。

【0028】本実施例による遮光膜5は、Xを高融点金属とすると従来の遮光膜がダイシリサイド $\text{XSi}_2$ であることと異なり、ダイシリサイドよりSi組成比が少ない $\text{X}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{X}_3\text{Si}$ 等のシリサイドからなる。

【0029】本実施例の遮光膜5における $\text{X}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{X}_3\text{Si}$ 等の膜は、スパッタ法によって形成することができる。また、高融点金属XとSiを所定の組成比を得

5

るように面積比を定めたターゲットを用いて、 $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等の膜を形成してもよい。

【0030】 $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等はダイシリサイドよりSi組成比が $1/1.6 \sim 1/2.6$ に減少する。このため、ダイシリサイドを用いた場合と同じ膜厚で遮光膜を形成した場合に遮光膜の透過率は40%~60%に減少する。

【0031】図5に、高融点金属をMoとしたときのダイシリサイド $MoSi_2$ の膜厚 $t$ と透過率 $T$ との関係を示す。種々の条件下で遮光膜を熱処理した後の膜厚 $t$ と透過率 $T$ との関係を示す図5の直線(a)を参照すると、透過率が40%~60%に減少することは、ダイシリサイド $MoSi_2$ の膜厚 $t$ が約2倍に厚くなったことに相当する。

【0032】また、図6にダイシリサイド $MoSi_2$ の種々の膜厚 $t$ の遮光膜について、波長 $\lambda = 500\text{nm}$ におけるスミアを1としたときの各波長 $\lambda$ に対するスミア相対比を示す。ダイシリサイド $MoSi_2$ の膜厚 $t$ が約2倍に厚くなることは、図6よりわかるように、耐スミア比が約2倍に改善される。

【0033】本実施例の構成によれば、遮光膜5はダイシリサイドよりSi組成比が少ない $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等のシリサイドによって形成するので、遮光膜5を熱処理した後においても、ダイシリサイドに比べて熱処理によるSi原子の規則的配列が生じにくいため透過率が大きくならず、良好な遮光特性を得ることができる。また、シリサイドのスパッタ工程は、他の工程を変更することなくターゲットのSi組成比を変更するだけで、ダイシリサイドを用いる場合と同じ工程を用いることができる。したがって、従来用いられている固体撮像素子の製造プロセスを基本的に変更することなく、固体撮像素子の耐スミア性能を改善できる遮光膜を提供することができる。

#### 【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、請求項1に記載の遮光膜には高融点金属薄膜の上に高融点金属の硅化物または窒化物からなる保護膜が積層されているので、遮光膜が熱処理されても高融点金属薄膜は酸化されにくい。

【0035】また、遮光膜には高融点金属薄膜の下に高融点金属の硅化物または窒化物からなる接合膜が積層されており、高融点金属の硅化物または窒化物からなる接合膜は $SiO_2$ 層との密着接合性に優れているので、遮光膜は、高温熱処理において $SiO_2$ 層から剥離されにくい。

【0036】また、請求項3に記載の遮光膜は、Xを高融点金属とするとき、ダイシリサイド $XSi_2$ よりSi組成比が少ない $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等のシリサイドからなるので、熱処理によりSi原子が規則的に配列する程度が少なく、熱処理による透過率の増加が小さく遮光

(4)

6

特性に優れる。

【0037】保護膜、高融点金属薄膜、接合膜、およびダイシリサイド $XSi_2$ よりもSi組成比が少ない $X_3Si_2$ 、 $X_3Si$ 等のシリサイドの薄膜を、従来用いられている固体撮像素子の製造プロセスを基本的に変更することなく形成することができるので、固体撮像素子の耐スミア性能を改善できる遮光膜を効率的に提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明による遮光膜の第1実施例を示す断面図。

【図2】本発明による遮光膜を用いたCCDエリアセンサの光遮蔽構造を示す断面図。

【図3】本発明の第1実施例による遮光膜の遮光特性(a)を、膜厚3000オングストロームの $MoSi_2$ のみで形成した従来の遮光膜の遮光特性(b)と比較して示した図。

20 【図4】 $(MoSi_2/Mo/MoSi_2) = (720/t/720)$ で表される遮光膜を熱処理し、Moからなる高融点金属薄膜の種々の厚さ $t$ に対する透過率 $T$ の関係を示す図。

【図5】ダイシリサイド $MoSi_2$ の膜厚 $t$ と透過率 $T$ との関係を示す図。直線(a)は、種々の条件下で遮光膜を熱処理した後の膜厚 $t$ と透過率 $T$ との関係を示し、直線(b)は、遮光膜形成直後の膜厚 $t$ と透過率 $T$ との関係を示す。

【図6】ダイシリサイド $MoSi_2$ の種々の膜厚 $t$ の遮光膜について、波長 $\lambda = 500\text{nm}$ におけるスミアを1としたときの各波長 $\lambda$ に対するスミア相対比を示す図。

30 【図7】高融点金属がMoである場合について示したシリサイドの原子数比と温度との相図。

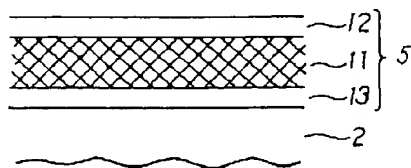
【図8】ダイシリサイドである $MoSi_2$ を使用して遮光膜を形成した後に熱処理した場合の遮光膜の透過率の熱処理依存性を示す。aは $MoSi_2$ をスパッタリングして遮光膜を形成直後の透過率を示し、b、c、dは900℃で各々1時間、2時間、4時間アニールした後の透過率を示し、またe、fは950℃で各々1時間、2時間アニールした後の透過率を示す。

#### 【符号の説明】

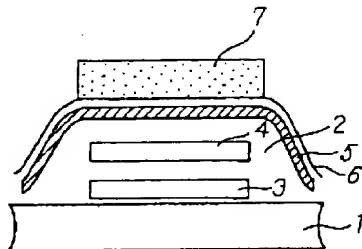
- 40 1 Si基板  
2  $SiO_2$ 層  
3 Poly電極  
4 Poly電極  
5 遮光膜  
6 パッシベーション膜  
7 Al-Si遮光膜  
11 高融点金属薄膜  
12 保護膜  
13 接合膜

(5)

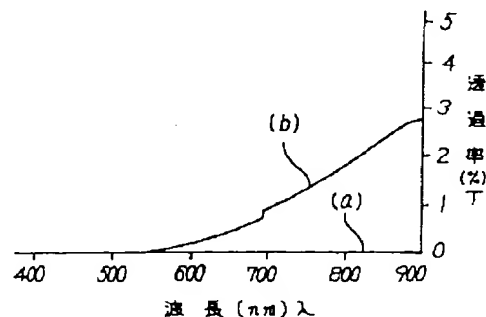
【図1】



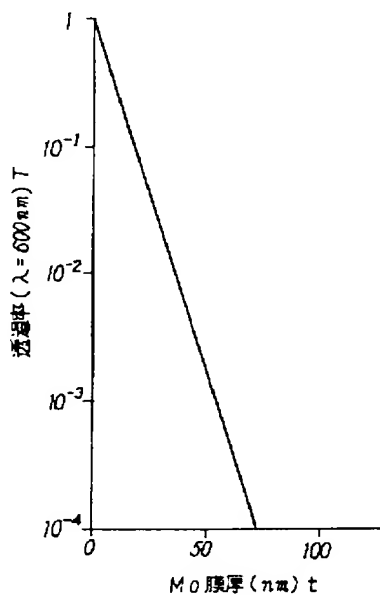
【図2】



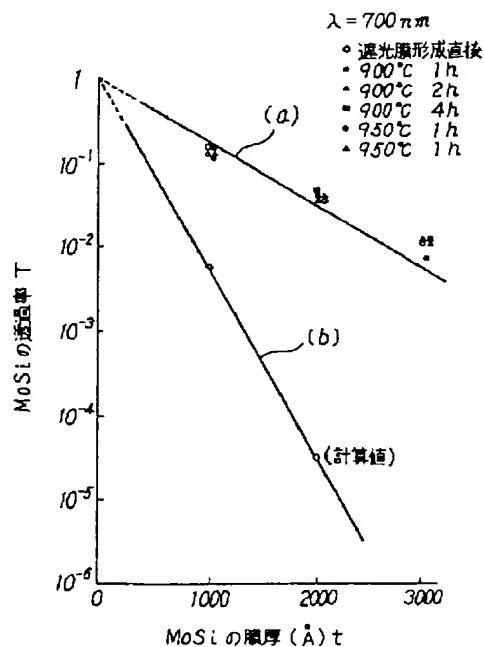
【図3】



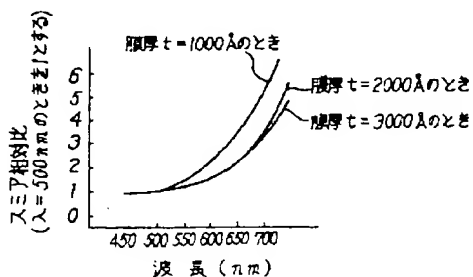
【図4】



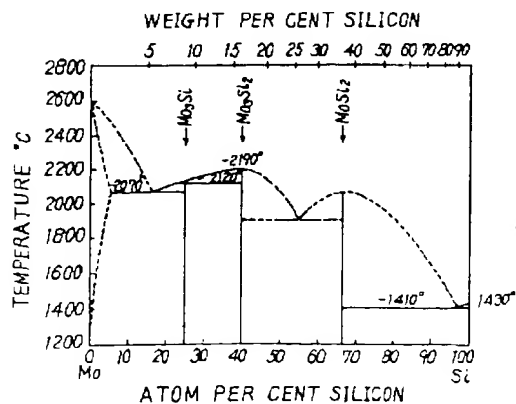
【図5】



【図6】

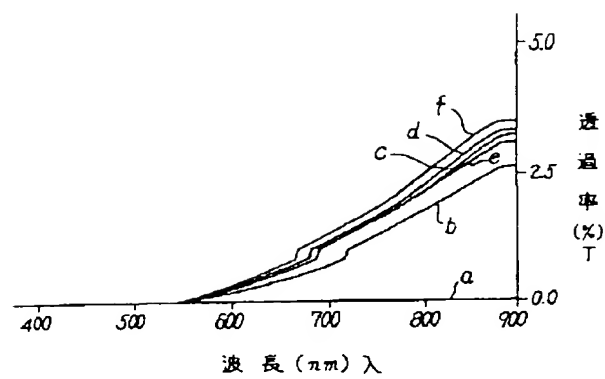


【図7】



(6)

【図8】





---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The shading film which is a shading film which shades the unnecessary beam of light which is formed on a substrate and goes into a solid state image pickup device, and is characterized by having a refractory-metal thin film and the protective coat by which consisted of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal, and the laminating was carried out on the aforementioned refractory-metal thin film.

[Claim 2] The shading film according to claim 1 characterized by having the junctional membrane by which consisted of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal, and the laminating was carried out to the bottom of the aforementioned refractory-metal thin film.

[Claim 3] The shading film which is a shading film which shades the unnecessary beam of light which is formed on a substrate and goes into a solid state image pickup device, and is characterized by the bird clapper from silicide, such as  $X_3Si_2$  with few Si composition ratios than die silicide, and  $X_3Si$ , when making X into a refractory metal.

[Claim 4] The aforementioned refractory metal is a shading film according to claim

1 or 3 characterized by being Mo, W, Ti, or Ta.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the shading film which shades the unnecessary beam of light which is formed on a substrate and goes into solid state image pickup devices, such as CCD, and relates to the shading film using the refractory metal especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] Using refractory-metal \*\*\*\*\* , and aluminum or aluminum alloy as a shading film of solid state image pickup devices, such as CCD, is known.

[0003] Moreover, as refractory-metal \*\*\*\*\* used as a shading film, when making X into refractory metals, such as Mo,  $XSi_2$  which is die silicide is used as a shading film.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when refractory-metal \*\*\*\*\* was used as a shading film and having been heat-treated at the process after forming a shading film, the shading property of a shading film deteriorated remarkably and there was a trouble that the smear-proof performance of a solid state image pickup device fell.

[0005] The heat treatment dependency of the permeability of a shading film at the time of heat-treating, after forming a shading film in drawing 8 using MoSi<sub>2</sub> which is die silicide is shown. a carries out sputtering of MoSi<sub>2</sub>, the permeability immediately after formation of a shading film is shown, and b, c, and d show the permeability after annealing respectively at 900 degrees C for 4 hours for 2 hours for 1 hour, and e and f show the permeability after annealing respectively at 950 degrees C for 2 hours for 1 hour. Although the shading film immediately after membrane formation of MoSi<sub>2</sub> covers a full wave length field and it has a good shading property as shown in a, when it passes through a heat treatment process 900 degrees C or more, it turns out that permeability rises remarkably in a wavelength field 550nm or more, and the shading property in a long wavelength field deteriorates.

[0006] A shading property deteriorates with heat treatment for amorphous refractory-metal \*\*\*\*\* crystallizing with heat treatment, and Si atom arranging regularly. Therefore, in the shading film using \*\*\*\*\* , it is hard to avoid degradation of the shading property by heat treatment. In addition, there is the same report as the case of MoSi<sub>2</sub> also about the case where a shading film is formed using the die silicide WSi<sub>2</sub> which set the refractory metal to W (IEEE.Trans.Elec.Div.vol.38, No.5, p965).

[0007] It is also considered that degradation of the shading property by heat treatment uses refractory-metal itself as a shading film instead of \*\*\*\*\* which is hard to avoid.

[0008] However, there are the following troubles in this case.

(1) An affinity with oxygen is large. For this reason, a refractory metal tends to oxidize, it oxidizes easily and at least about 500-600 degrees C of volatile oxides are formed. And a shading film volatilizes and a smear performance falls.

(2) The junction force is inferior. Since the coefficient of thermal expansion is large compared with Si or SiO<sub>2</sub>, big internal stress occurs with heat treatment of the time of film formation, or after that, and ablation of a film tends to produce a refractory metal.

(3) Chemical resistance is inferior.

[0009] Therefore, it is not appropriate to use refractory-metal itself as a shading film instead of \*\*\*\*\*.

[0010] Then, the purpose of this invention is offering the shading film which can improve the smear-proof performance of a solid state image pickup device, without changing fundamentally the manufacture process of the solid state image pickup device which solves the problem which the above-mentioned conventional technology has, and is used conventionally.

[0011]

[Means for Solving the Problem] In order

to attain the above-mentioned purpose, the shading film by this invention according to claim 1 is a shading film which shades the unnecessary beam of light which is formed on a substrate and goes into a solid state image pickup device, and is characterized by having a refractory-metal thin film and the protective coat by which consisted of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal, and the laminating was carried out on the aforementioned refractory-metal thin film.

[0012] It is suitable for this shading film to have the junctional membrane by which consisted of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal, and the laminating was carried out to the bottom of the aforementioned refractory-metal thin film.

[0013] Moreover, the shading film by this invention according to claim 3 is a shading film which shades the unnecessary beam of light which is formed on a substrate and goes into a solid state image pickup device, and when making X into a refractory metal, it is characterized by the bird clapper from silicide, such as  $X_3Si_2$  with few Si composition ratios than die silicide, and  $X_3Si$ .

[0014] As for this shading film, it is suitable for the aforementioned refractory metal that they are Mo, W, Ti, or Ta.

[0015]

[Function] Since the laminating of the protective coat which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal on a refractory-metal thin film is carried out to the shading film according to claim 1, even if a shading film is heat-treated, a refractory-metal thin film cannot oxidize easily.

[0016] Moreover, the laminating of the junctional membrane which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal is carried out to the shading film according to claim 2 under the refractory-metal thin film, and since the junctional membrane which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal is excellent in SiO two-layer adhesion junction nature, a shading film cannot exfoliate easily from SiO two-layer in elevated-temperature heat treatment.

[0017] Moreover, since Si composition ratio consists of silicide, such as few  $X_3Si_2$  and  $X_3Si$ , from die silicide  $XSi_2$  when making X into a refractory metal, a shading film according to claim 3 has few grades which Si atom arranges regularly with heat treatment, and the increase in the permeability by heat treatment is small excellent in a shading property.

[0018]

[Example] The 1st example of the shading film of the solid state image pickup device by this invention is explained in detail with reference to a drawing. The optical cover structure of a CCD area sensor is shown in drawing 2.

the Si substrate 1 top a sign 1 indicates Si substrate to be -- the SiO two-layer as an insulating layer -- the laminating of 2 is carried out and the Poly electrodes 3 and 4 are laid underground into SiO two-layer 2. On the front face of SiO two-layer 2, the shading film 5 concerning this example is \*\*\*\*(ed). After the shading film 5 is \*\*\*\*(ed), the passivation film 6 prepares on the shading film 5, and the aluminum-Si shading film 7 is formed in the up flat part of the passivation film 6 at \*\* and the pan. In addition, the aluminum-Si shading film 7 can be omitted by choosing the thickness of the shading film 5 suitably.

[0019] With reference to drawing 1, the composition of the shading film 5 is explained in detail. The shading film 5 \*\*\*\*(ed) on SiO two-layer 2 consists of the refractory-metal thin film 11 which consists of either of the refractory metals, such as Mo, W, Ti, or Ta, a protective coat 12 \*\*\*\*(ed) on the refractory-metal thin film 11, and a junctional membrane 13 \*\*\*\*(ed) under the refractory-metal thin film 11. Both the protective coat 12 and the junctional membrane 13 consist of \*\*\*\*\* of a refractory metal, or a nitride, i.e., MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, TiSi<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, MoN, WN, TiN, TaN, etc.

[0020] In addition, even if the kind of refractory metal which constitutes the refractory-metal thin film 11, a protective coat 12, and a junctional membrane 13 is

mutually the same, it hopes that it is not the same. Moreover, I hope that it is not the same even if the thickness of the refractory-metal thin film 11, a protective coat 12, and a junctional membrane 13 is mutually the same. Moreover, a junctional membrane 13 can also be omitted. Moreover, the laminating of two or more refractory-metal thin films 11, protective coats 12, or junctional membranes 13 is carried out, and the shading film 5 can also be constituted in four or more layers.

[0021] Next, an operation of this example is explained. Since the protective coat 12 is \*\*\*\*(ed) on the refractory-metal thin film 11, since the refractory-metal thin film 11 does not contact an oxidizing atmosphere directly, oxidization is prevented in heat treatment after formation of the shading film 5.

[0022] moreover, the junctional membrane 13 which the direct laminating of the refractory-metal thin film 11 is not carried out, but the laminating is carried out through the junctional membrane 13 on SiO two-layer 2 which is an insulating layer, and consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal -- SiO two-layer -- since it excels in the adhesion junction nature of 2 -- the shading film 5 -- elevated-temperature heat treatment -- setting -- SiO two-layer -- it does not exfoliate from 2

[0023] Next, the example which

constituted this example concretely is shown below. The refractory-metal thin film 11 was formed by Mo of 1150Å of thickness, the protective coat 12 was formed by MoSi<sub>2</sub> of 720Å of thickness, the junctional membrane 13 was formed by MoSi<sub>2</sub> of 720Å of thickness, and the shading film 5 which is = (MoSi<sub>2</sub>/Mo/MoSi<sub>2</sub>) (720/1150/720) was constituted.

[0024] The result which compared the shading property (a) of the shading film 5 constituted in this way in drawing 3 with the shading property (b) of the conventional shading film formed only by MoSi<sub>2</sub> of 3000Å of thickness is shown. Drawing 3 shows the permeability after both annealing the shading film 5 and the conventional shading film formed only by MoSi<sub>2</sub> in 900-degree C nitrogen atmosphere for 2 hours. To the shading property having deteriorated [ the conventional shading film ] in the long wavelength field 550nm or more, the shading film 5 by this example shows the permeability of zero mostly within the detection sensitivity of a spectroscope also in a long wavelength field 550nm or more, and a good shading property is shown.

[0025] Moreover, the shading film 5 expressed with = (MoSi<sub>2</sub> / Mo/MoSi<sub>2</sub>) (720/t/720) to drawing 4 is heat-treated, and the result which measured the permeability T to various thickness t of the refractory-metal thin film 11 which

consists of Mo is shown. After heat treatment shows the shading property that the shading film 5 is expensive so that it may accept from drawing 5 . (MoSi<sub>2</sub>/Mo/MoSi<sub>2</sub>) The permeability T of the shading film 5 which is = (720/1150/720) becomes 1/500 of the permeability of the conventional shading film formed only by MoSi<sub>2</sub> of 3000Å of thickness, and the shading film 5 has shading property sufficient about the smear resulting from the transmitted light.

[0026] moreover, the shading film 5 -- elevated-temperature heat treatment -- setting -- SiO<sub>2</sub> two-layer -- having not exfoliated from 2 was admitted

[0027] Next, the 2nd example of this invention is explained. In drawing 7 , it is the phase diagram of silicide having shown the case where a refractory metal was Mo. As shown in drawing 7 , although refractory-metal silicide forms silicide X<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> with few composition ratios of Si than die silicide XSi<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>Si, etc. in addition to die silicide XSi<sub>2</sub>, it is checked (M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, 1985, p974).

[0028] Unlike the conventional shading film being die silicide XSi<sub>2</sub>, the shading film 5 by this example consists of silicide, such as X<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> with few Si composition ratios, and X<sub>3</sub>Si, from die silicide, when making X into a refractory metal.

[0029] Films, such as X<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> in the shading film 5 of this example and X<sub>3</sub>Si,

can be formed by the spatter. Moreover, you may form films, such as  $X_3Si_2$  and  $X_3Si$ , using the target which determined that surface ratio obtained a predetermined composition ratio for refractory metals X and Si.

[0030] As for  $X_3Si_2$ ,  $X_3Si$ , etc., Si composition ratio decreases from the silicide to  $1 / 1.6 - 1/2.6$ . For this reason, when a shading film is formed by the same thickness as the case where the silicide is used, the permeability of a shading film decreases to 40% - 60%.

[0031] The thickness  $t$  of the die silicide  $MoSi_2$  when setting a refractory metal to Mo at drawing 5 and a relation with permeability  $T$  are shown. When the straight line (a) of drawing 5 which shows the thickness  $t$  after heat-treating a shading film under various conditions, and a relation with permeability  $T$  is referred to, it is equivalent to the thickness  $t$  of the die silicide  $MoSi_2$  having doubled [ about ] thick that permeability decreases to 40% - 60%.

[0032] Moreover, the smear relative ratio to each wavelength  $\lambda$  when setting the smear in the wavelength of  $\lambda = 500nm$  to 1 about the shading film of the various thickness  $t$  of the silicide  $MoSi_2$  at drawing 6 is shown. A smear-proof ratio is improved twice [ about ] so that the thickness  $t$  of the silicide  $MoSi_2$  may \*\*\*\* twice [ about ] with a bird clapper from drawing 6 thickly.

[0033] According to the composition of

this example, since the shading film 5 is formed by silicide, such as  $X_3Si_2$  with few Si composition ratios than the silicide, and  $X_3Si$ , and it is hard to produce the regular array of Si atom by heat treatment compared with the silicide after heat-treating the shading film 5, permeability does not become large, but a good shading property can be acquired. Moreover, the spatter process of silicide can only change Si composition ratio of a target, without changing other processes, and the same process as the case where the silicide is used can be used for it.

Therefore, the shading film which can improve the smear-proof performance of a solid state image pickup device can be offered, without changing fundamentally the manufacture process of the solid state image pickup device used conventionally.

[0034]

[Effect of the Invention] Since the laminating of the protective coat which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal on a refractory-metal thin film is carried out to the shading film according to claim 1 according to this invention as explained above, even if a shading film is heat-treated, a refractory-metal thin film cannot oxidize easily.

[0035] Moreover, the laminating of the junctional membrane which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal is carried out to the shading film under the refractory-metal thin film, and since

the junctional membrane which consists of \*\*\*\*\* or the nitride of a refractory metal is excellent in SiO two-layer adhesion junction nature, a shading film cannot exfoliate easily from SiO two-layer in elevated-temperature heat treatment. [0036] Moreover, since Si composition ratio consists of silicide, such as few  $X_3Si_2$  and  $X_3Si$ , from die silicide  $XSi_2$  when making X into a refractory metal, a shading film according to claim 3 has few grades which Si atom arranges regularly with heat treatment, and the increase in the permeability by heat treatment is small excellent in a shading property. [0037] Since it can form without changing fundamentally the manufacture process of the solid state image pickup device conventionally used in the thin film of silicide, such as a protective coat, a refractory-metal thin film, a junctional membrane and  $X_3Si_2$  with few Si composition ratios than die silicide  $XSi_2$ , and  $X_3Si$ , the shading film which can improve the smear-proof performance of a solid state image pickup device can be offered efficiently.

---

#### DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

##### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section showing the 1st example of the shading film by this invention.

[Drawing 2] The cross section showing the optical cover structure of the CCD

area sensor using the shading film by this invention.

[Drawing 3] Drawing having shown the shading property (a) of the shading film by the 1st example of this invention as compared with the shading property (b) of the conventional shading film formed only by  $MoSi_2$  of 3000Å of thickness.

[Drawing 4] ( $MoSi_2$  / Mo/ $MoSi_2$ ) Drawing showing the relation of permeability T to various thickness t of the refractory-metal thin film which heat-treats the shading film expressed with  $= (720/t/720)$ , and consists of Mo.

[Drawing 5] Drawing showing the thickness t of die silicide  $MoSi_2$ , and a relation with permeability T. A straight line (a) shows the thickness t after heat-treating a shading film under various conditions, and a relation with permeability T, and a straight line (b) shows the thickness t immediately after shading film formation, and a relation with permeability T.

[Drawing 6] Drawing showing the smear relative ratio to each wavelength  $\lambda$  when setting the smear in the wavelength of  $\lambda = 500nm$  to 1 about the shading film of the various thickness t of die silicide  $MoSi_2$ .

[Drawing 7] The phase diagram of the atomic ratio of silicide and temperature which showed the case where a refractory metal was Mo.

[Drawing 8] The heat treatment dependency of the permeability of the

shading film at the time of heat-treating, after forming a shading film using MoSi<sub>2</sub> which is the silicide is shown. a carries out sputtering of MoSi<sub>2</sub>, the permeability immediately after formation of a shading film is shown, and b, c, and d show the permeability after annealing respectively at 900 degrees C for 4 hours for 2 hours for 1 hour, and e and f show the permeability after annealing respectively at 950 degrees C for 2 hours for 1 hour.

[Description of Notations]

1 Si Substrate

2 SiO Two-layer

3 Poly Electrode

4 Poly Electrode

5 Shading Film

6 Passivation Film

7 Aluminum-Si Shading Film

11 Refractory-Metal Thin Film

12 Protective Coat

13 Junctional Membrane